

## SF<sub>6</sub> 放電生成物によるオゾン破壊のレーザー分光研究

北嶋 巖\* 村上 和幸\*\* 田中 淳一\* 岡井 善四郎\*\*\*

### Laser Spectroscopy on Ozone Destruction by SF<sub>6</sub> Decomposed Products

Iwao KITAZIMA\*, Kazuyuki MURAKAMI\*\*, Junichi TANAKA\*, Zenshiro OKAI\*\*\*

(Received February 20, 2002)

This paper reports on the identification of the SF<sub>6</sub> decomposed products and the possibility of the ozone destruction by it. SF<sub>6</sub> gas absorbs very strongly the 10.6  $\mu$ m P branch of CO<sub>2</sub> laser beam, so that the trace detection under ppb will be easily performed by the laser photo-acoustic method. We observed a new absorption spectra within the 9.6  $\mu$ m P branch resulted from the decomposed molecules after 2 hours 1Hz-pulsed discharge of SF<sub>6</sub> gas. As a result of the gas chromatograph, it will be assumed that SF<sub>2</sub>O<sub>2</sub> may contribute to it. As concerned with the ozone decomposition experiment, first, oxygen was discharged, and the absorption spectra of 9.6  $\mu$ m region was changed by the generation of ozone. Secondly, the oxygen with SF<sub>6</sub> additive was discharged, to be resulted in the decrease of the ozone generation, as the same as with fluorocarbon. Therefore, the ozone layer may be somewhat destroyed by the SF<sub>6</sub> decomposition products due to UV irradiation in the stratosphere.

**Key Words** : SF<sub>6</sub> Gas, Composed Products, CO<sub>2</sub> Laser, Photo-Acoustic Spectroscopy,  
Ozone Decomposition

#### 1. 研究目的

近年よく用いられている絶縁材 SF<sub>6</sub> ガスは化学的に安定であるが、長時間の過熱や放電によって分解し、放電生成物が発生する。その生成物の中には SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CF<sub>4</sub> など分子振動による赤外吸収スペクトルが既にわかっているものもあれば、SF<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, SF<sub>2</sub>O など調べられていないものもある<sup>[1]</sup>。それらはフッ素原子を含んでいるので、超高層におけるオゾン層を破壊する可能性も考えられる。但し、地球温暖化ガスとして規制された SF<sub>6</sub> ガスの濃度はフロンに比べ 1000 分の 1 以下である<sup>[2]</sup>。しかし、その大気寿命

はフロンと同等に長く、GWP(Global Warming Potential)はフロンの数倍はある。そして、現在まで大気中に放出された SF<sub>6</sub> ガスの量は 10 万 t を越している<sup>[3]</sup>。そこで本研究では、SF<sub>6</sub> の分解生成物がオゾン層を破壊する可能性を検討した。

#### 1.1 SF<sub>6</sub> によるオゾン破壊の可能性

近年になり、オゾン層破壊が問題になり人工物質のフロンに含まれる塩素が要因であることがわかっている。臭素やヨウ素など他のハロゲン元素も同様にオゾン層を破壊する作用を持っているが、SF<sub>6</sub> に含まれるフッ素は同じハロゲン元素にもかかわらず、オゾン層を破壊する効果は、塩素の 1 万分の 1 という報告がされている<sup>[2]</sup>。その原因は、遊離したフッ素が大気中ですぐに水素と反応して HF になるのでオゾン層破壊には影響がほとんどないとされている。しかし我々は、SF<sub>6</sub> から生じる分解生成物がオゾン層分解を行うのではないかと考え、オゾン層を破壊する可能性を検証することにした。

ここで CO<sub>2</sub> レーザーの発振波長域は、9.3~10.6  $\mu$ m まで及ぶ広い発振域をもつ。その波長域は Fig. 1

\* 電気・電子工学科

\*\* 大学院工学研究科電子工学専攻

\*\*\* 技術部

\* Dept. of Electrical and Electronics Engineering

\*\* Electrical and Electronics Engineering

Course, Graduate School of Engineering

\*\*\* Dept. of Technology

で示すように<sup>[4]</sup>，“大気の窓”と呼ばれる  $7\sim 13\mu\text{m}$  帯の吸収波長と重なっている。それ故、その波長域に存在する  $\text{SF}_6$  やフロン類、オゾンなどが観測できる。 $\text{CO}_2$  レーザーは出力が大きいので、光音響法に用いると出力信号も大きくなり、またパルス発振  $\text{TECO}_2$  レーザーを用いれば ppb オーダーの高感度測定を行うこともできると考えた<sup>[5]</sup>。

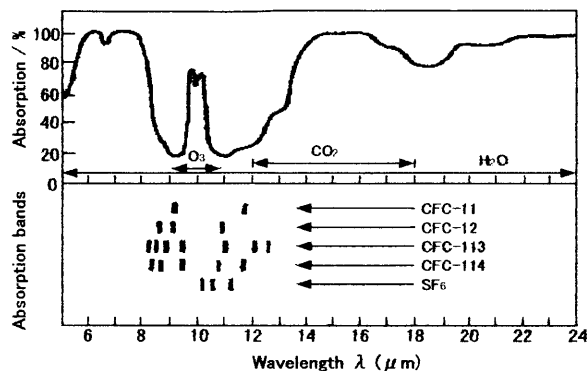


Fig. 1 Absorption bands of CFC and  $\text{SF}_6$  in the 'atmospheric window' between 7 and  $13\mu\text{m}$ .<sup>[4]</sup>

### 1.2 $\text{SF}_6$ 分解生成物の同定

$\text{SF}_6$  を2時間1Hzでグロー放電させると窓材による光音響スペクトルとは別に、 $9.6\mu\text{m}$  帯P分枝の長波長側にFig. 2で示すような新しい吸収スペクトルが現れた<sup>[6]</sup>。そしてその吸収が $\text{SF}_6$  分解生成物の何によるものかということについてはなかなか難しい問題があることがわかった。Table 1はガス分析によって検出された各分解生成分子ガスの吸収波長と放電後の有無についてまとめたものである。図中の $\text{SF}_2\text{O}_2$  と $\text{SF}_2\text{O}$  の吸収波長は簡単な分子振動の計算から求めたものである。

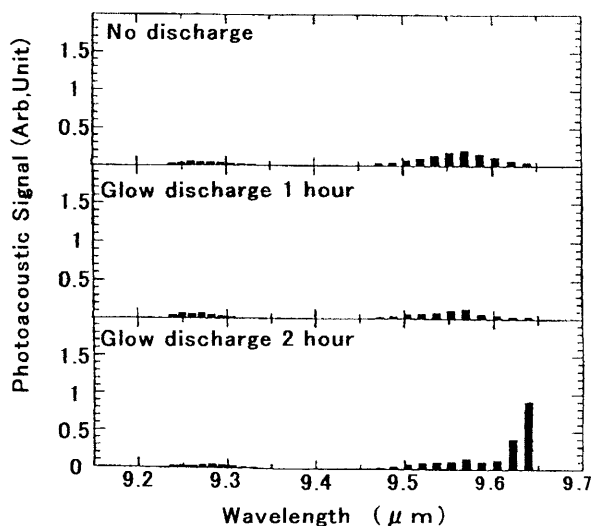


Fig. 2 Photo-acoustic spectra for  $\text{SF}_6$  gas discharged at the region of  $9.6\mu\text{m}$  branch.<sup>[6]</sup>

2 時間放電終了後すべての観測点で存在していたのは、 $\text{SF}_2\text{O}_2$  と硫酸イオンであった。ここで、分解生成物の放電後の減衰特性を考慮すると、 $9.6\mu\text{m}$  帯P分枝の長波長側に現れた新しい吸収スペクトルはやはり  $\text{SF}_2\text{O}_2$  と判断される。しかし、 $\text{SF}_2\text{O}_2$  は有害ガスであるため人手できないので確証は得られない状況である。他方硫酸イオンによるとの考えも出てくるが、減衰特性の単調性と一致しないので該当しないのではないかと考えている。

Table 1 Absorption wavelength of various decomposed products and existence after discharged

Decomposition Gas	Absorption wavelength ( $\mu\text{m}$ )	Existence after discharged	Decided
$\text{SF}_2\text{O}_2$	(9.7)	Exist in all time	○
$\text{SF}_2\text{O}$	(9.2)	Not exist in 30 min later	×
$\text{SO}_2$	7.7	Not exist in 30, 140 min later	×
$\text{C}_2\text{H}_5\text{F}_2\text{Si}$		Exist in all time, increase	×
$\text{NO}_3^-$	6.0~7.1	Exist in all time, small amount	×
$\text{SO}_3^{2-} + \text{SO}_4^{2-}$		Exist in all time	×

### 1.3 オゾン層

近年になりオゾン層の破壊が問題になっており、その原因は人工物質のフロンに含まれている塩素が要因であることがわかっている。そのフロンが成層圏に達するまでにはかなりの時間がかかり、1990年代に放出されたフロンはまだその多くは成層圏に達していない。今後はさらにオゾンホール拡大が考えられる。現在は規制により減少しているが、その効果が表われてオゾン層が1980年代レベルに回復するのは2050年頃になると言われている<sup>[7]</sup>。

Fig. 3 に大気の様子を示す<sup>[8]</sup>。地表面から高度約10kmまでの領域が対流圏であり、雨、雲、雪など

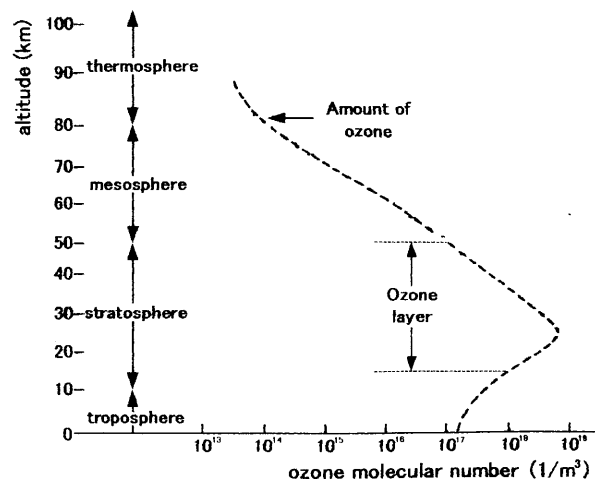


Fig. 3 Distribution of ozone molecular number on dependent of altitude.<sup>[8]</sup>

の気象現象は主にここで発生し、かつ、人間活動のほとんど全てが行われている。オゾン層と呼ばれる地表から高度 50km までの領域に存在する。その中でも特に高度 15~35km の領域では、他の領域に比べてオゾンの量が多いのでこれをオゾン層と呼んでいる。

Fig. 4 は、オゾンの生成と分解について示している。オゾン分子の生成は、まず酸素分子が太陽光線の中に含まれている紫外線( $h\nu$ )を吸収し、その光エネルギーによって分解され酸素原子になる。その酸素原子が酸素分子と結合することにより生成される。オゾンは非常に不安定な分子なので、紫外線の影響がなくても安定な酸素分子の状態になろうとする。

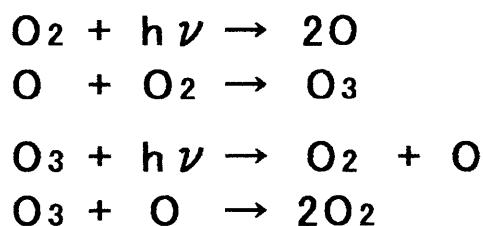


Fig. 4 Generation and decomposition of ozone.

超高層ではこのような反応サイクルが繰り返して起こっているためオゾン量は安定している。オゾン層の主な役割は、日射や地球からの放射を吸収し地球全体を暖め、地球環境を維持し、生態系にも重要な役割を果たしている。なかでも Fig. 5 に示すように<sup>[9]</sup>、生物にとって有害な紫外線 (UV-B: 290~320nm) を吸収し、地表面に達しないようにしている。そのオゾン層が破壊されると、紫外線が地上に大量に届き、皮膚ガン、免疫系への影響、葉緑素破壊や光合成抑制などによる農作物への影響、植物性プランクトンの減少による海洋生態系への影響などが考えられる。

Fig. 6 は以前我々の研究室で観測したオゾンの吸収スペクトルである<sup>[4, 10]</sup>。その特徴は 9.6  $\mu\text{m}$  帯付近に吸収の谷が存在することである。

## 2. オゾンの生成と SF<sub>6</sub> 分解生成物の影響

### 2.1 オゾン層破壊

従来オゾン層は、オゾンの生成と分解のサイクルによって安定していた。しかし、洗浄剤や冷媒にフロンガスが使用されてからオゾン層破壊が始まった。その原因は、Fig. 7 に示すようにフロンガスに含まれる塩素原子の影響によるもので、何度もオゾン分子と反応し破壊していくことを繰り返していくとオ

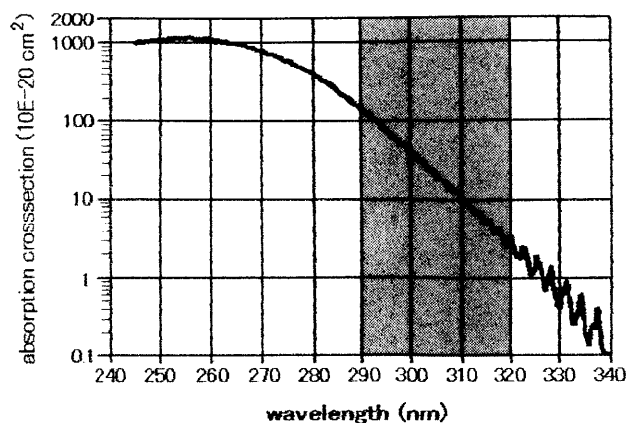


Fig. 5 Absorption crosssection of ozone.<sup>[9]</sup>

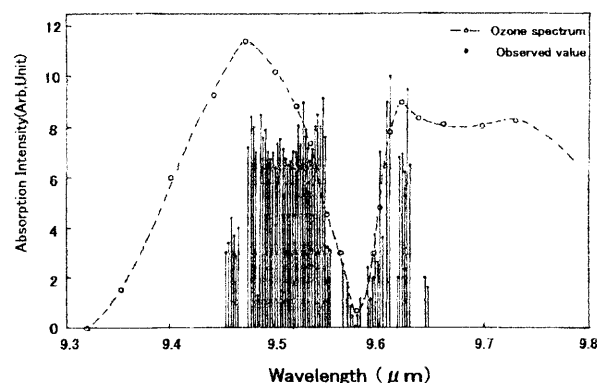


Fig. 6 Absorption spectra of O<sub>3</sub> molecules.<sup>[4, 10]</sup>

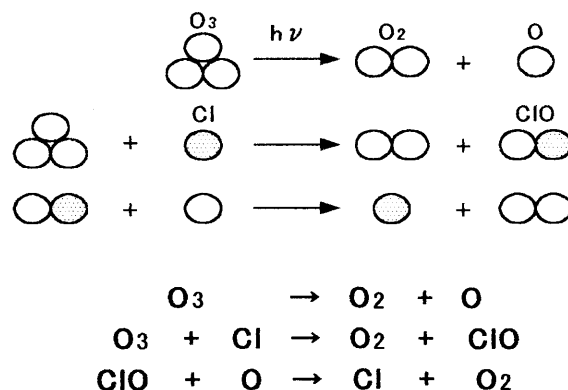


Fig. 7 Decomposition of ozone by reaction of chlorine atom departed from fluorocarbon.

ゾン生成のメカニズムでは追い付かなくなるからである。成層圏オゾン層の高さまで達したフロンは、紫外線(200~220nm)の作用により、その構成原子のひとつである塩素原子が解離する。塩素原子はオゾン分子と反応して、一酸化塩素(ClO)と酸素分子が生成する。同様に酸素分子も紫外線により酸素分子と酸素原子に分解される。分解された ClO と酸素原子が反応することにより再び塩素原子が現れ、このよ

うな反応が続いていく。

この反応は、塩素が不活性化するまで継続する。この反応過程で重要なのは、塩素が触媒的に作用し、少量の塩素によって多量のオゾンが破壊されることである。このようなオゾン層破壊の反応過程は、ハロゲン類をはじめとする他のオゾン層破壊物質に関しても同様である。

## 2.2 放電管内でのオゾンの生成

超高層でのオゾンは、太陽光に含まれる紫外線により生成・分解が行われている。太陽光に含まれる紫外線は非常に強く、それゆえ超高層では酸素が分解される。今回我々は、放電管を用いてオゾンを生じた。放電管内で発生する紫外線は、ラダー放電によるものである<sup>[10]</sup>。よって、太陽光に含まれる紫外線ほどエネルギーが大きいとは考えられない。そこで放電管内での反応について Fig. 8 で示すような反応が起こっていると考えた。

放電管内では、超高層での紫外線( $h\nu_2$ )よりエネルギーの低い紫外線( $h\nu_1$ )と電子衝突によって酸素分子が解離し、その酸素原子が酸素分子と反応することによってオゾンが生成する。また、オゾン分子は不安定なので、放電管内で発生する弱い紫外線でも分解すると考えた。

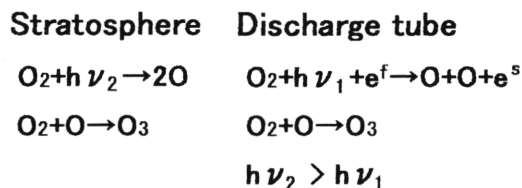


Fig. 8 Generation and decomposition of ozone.

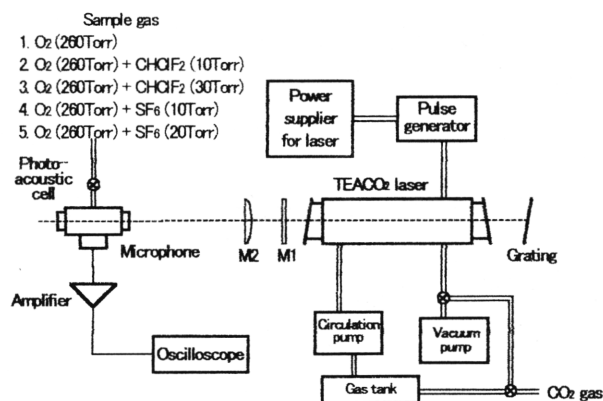


Fig. 9 Experimental setup for photo-acoustic spectroscopy by CO<sub>2</sub> laser.

## 2.3 実験方法

Fig. 9 は実験で用いた光音響実験系である。オゾンの吸収スペクトルの特徴は、9.6  $\mu$ m 付近に吸収の谷があることである。それ故、同波長域に発振線を持つ CO<sub>2</sub> レーザーを用いた光音響法によってオゾン量の変化を測定できる。本研究では次の 1~5 の試料ガスを放電させたものを用いた。

## 2.4 酸素の放電によるオゾン生成

Fig. 10 は、酸素(260Torr)の放電時間を変化させた場合のオゾンの光音響スペクトルである。放電時間はそれぞれ 30 分、60 分、90 分である。図中の●はオゾンの吸収スペクトルで、棒線は我々が CO<sub>2</sub> レーザーを用いて観測した値である。図からわかるように、放電させてから 30 分でオゾンの吸収スペクトルの特徴である吸収の谷が 9.6  $\mu$ m 帯に現れた。

その後、60 分、90 分間放電を続けたが同様に吸収の谷が現れた。念のために酸素(260Torr)を放電させずに光音響セルに封入し観測したが、セルの窓材 ZnSe による背景雑音しか観測されなかった。このことから、オゾンが放電管内で生成されたと考えられる。

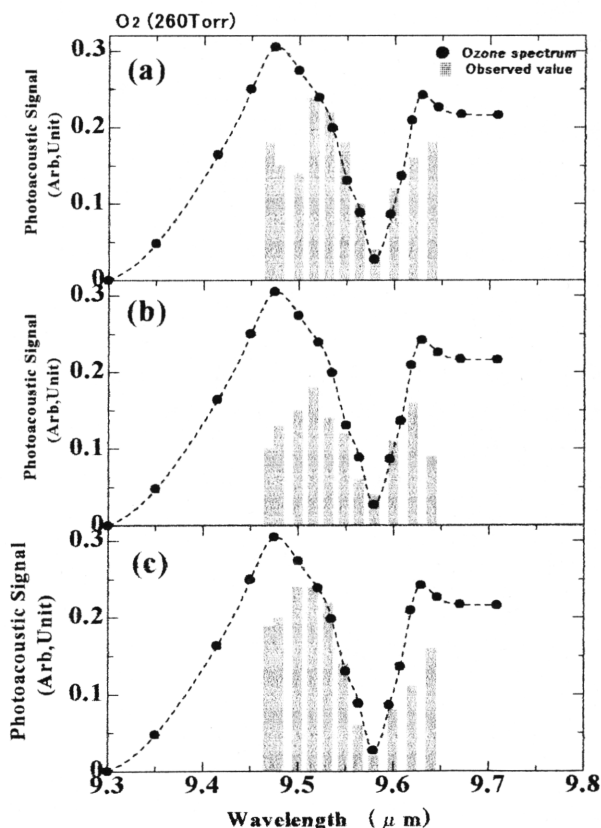


Fig. 10 Photo-acoustic spectra of O<sub>3</sub> molecules; (a) Oxygen discharged for 30 min, (b) for 60 min, and (c) for 90 min.

## 2.5 酸素とフロンの混合放電

Fig. 11 は、酸素(260Torr)とフロン 22( $\text{CHClF}_2$ )の混合ガスを 60 分間放電させた時の光音響スペクトルである。フロン 22 の濃度はそれぞれ 10Torr, 30Torr で観測を行った。

フロン 22 には、塩素原子が含まれているので、その作用によってオゾンの生成率が悪くなっていると推察される。実際、観測の結果は、予想通りオゾンの吸収に変化が生じ、吸収の谷が浅くなっていた。また、フロンの量が 10Torr よりも 30Torr のほうがより生成率が悪くなっている。

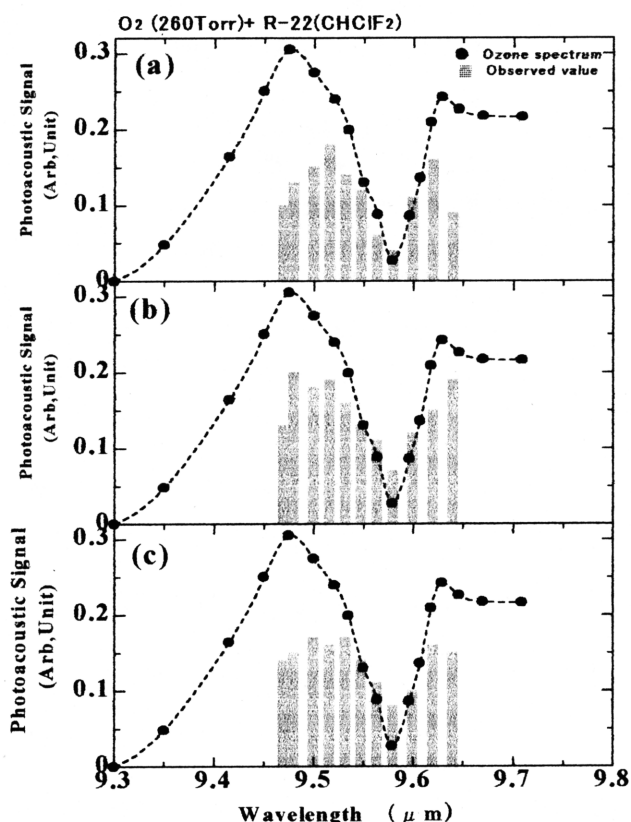


Fig. 11 Photo-acoustic spectra of  $\text{O}_3$  molecules resulted from  $\text{O}_2$  discharged for 60 min of; (a)  $\text{O}_2$  (260Torr), (b)  $\text{O}_2$  (260Torr)+ R-22 (10Torr), (c)  $\text{O}_2$  (260Torr)+ R-22 (30Torr).

## 2.6 酸素と $\text{SF}_6$ の混合放電

$\text{SF}_6$  の分解生成物がオゾン生成に影響を与えることを検証するため、酸素に  $\text{SF}_6$  を混合し放電させた。そのときの光音響スペクトルを Fig. 12 に示す。放電時間はそれぞれ 30 分, 60 分, 90 分である。

放電時間が 30 分, 60 分ではオゾンの吸収スペクトルに変化は見られなかった。しかし、90 分間放電させると、 $9.6 \mu\text{m}$  帯 P 分枝の長波長側に新しい吸収スペクトルが現れた。この吸収スペクトルは既に

我々の観測結果から  $\text{SF}_6$  の分解生成物である  $\text{SF}_2\text{O}_2$  の吸収スペクトルであることがわかっている<sup>[6]</sup>。同時に、オゾンスpektrルの吸収の谷が浅くなっているのが確認された。このことは Fig. 11 のフロン混合の結果と同じである。即ち 90 分放電から  $\text{SF}_6$  の分解生成物は、フロン 22 と同程度にオゾンの生成率に影響を与えることがわかった。これは、分解生成物とオゾン分子が反応を起こすことで、オゾン分子の生成率を妨げていることを意味している。

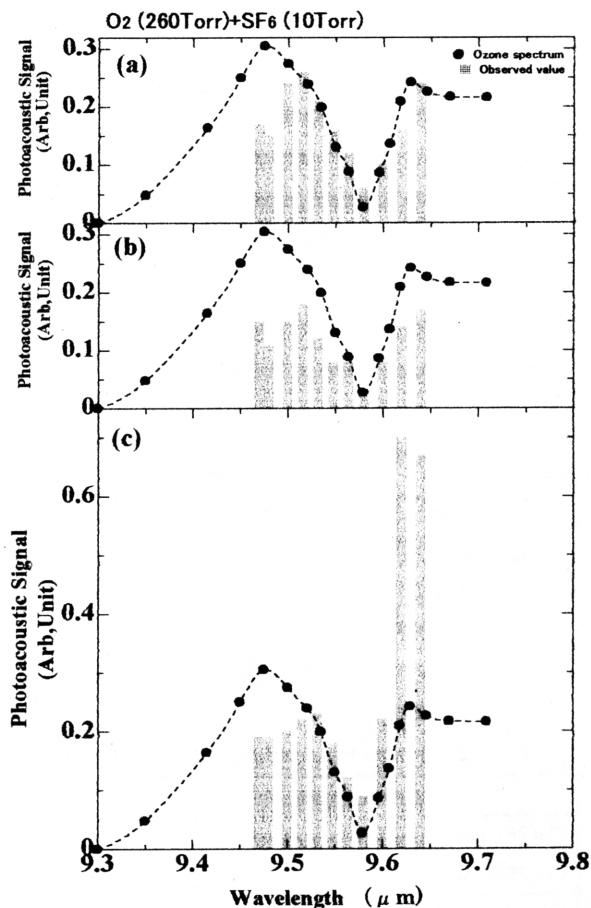


Fig. 12 Photo-acoustic spectra for  $\text{O}_3$  molecules by; (a)  $\text{O}_2$  and  $\text{SF}_6$  mixture discharged for 30 min, (b) for 60 min, (c) for 90 min.

## 2.7 オゾンと $\text{SF}_6$ 分解生成物の反応

1. 1 で述べたように、フッ素原子がオゾン層分解にほとんど影響がないと報告されている<sup>[2]</sup>。しかし、我々の実験結果から、酸素と  $\text{SF}_6$  の混合ガスを放電させるとオゾンの生成率が悪くなるのが確認された。これは  $\text{SF}_6$  の分解生成物がオゾンの生成に影響を与えていることが考えられる。そこで、Fig. 13 に示すように  $\text{SF}_6$  の分解生成物とオゾンが反応して、分解されると考えられる。

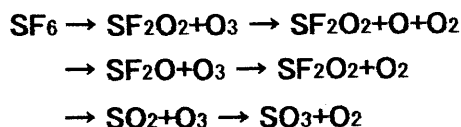


Fig. 13 Reactions of SF<sub>6</sub> decomposed products and ozone molecules.

## 2.8 考察

Table 2 に、オゾンの生成率の変化をまとめた。生成率の変化を分かりやすくするために各実験における光音響信号の最大値と最小値のスペクトル強度比を出したのがこの表となっている。

まず、酸素(260Torr)を放電させ、オゾンの生成を CO<sub>2</sub> レーザー 9.6 μm 吸収帯に谷が生じたことによって確認した。次に酸素とフロン 22(CHClF<sub>2</sub>)の混合ガスを放電させるとオゾンの生成率が減少した。フロン 22 にはオゾン破壊に効果のある塩素原子が含まれているので、オゾンの生成に影響があることは予想していた。次に酸素と SF<sub>6</sub> の混合ガスを 30 分、60 分放電させたが、ほとんど変化が見られなかった。しかし、90 分間放電させると 9.6 μm 帯長波長側に分解生成物による新しいスペクトルが現れ、吸収の谷が浅くなった。このことは、酸素とフロン 22 の混合ガスを放電させたときの結果と一致している。この結果から考えられることは、SF<sub>6</sub> の分解生成物が発生することにより、オゾン分子の生成率に変化が生じたことである。それ故、分解生成物がオゾン分子の生成率を妨げている可能性が考えられる。

Table 2 Intensity ratio of each ozone spectrum

Sample gas	Spectrum ratio
O <sub>2</sub> (260Torr) (Discharge for 60 min)	1 : 0.2
O <sub>2</sub> (260Torr)+R-22(10Torr) (60 min)	1 : 0.4
O <sub>2</sub> (260Torr)+R-22(30Torr) (60 min)	1 : 0.5
O <sub>2</sub> (260Torr)+SF <sub>6</sub> (10Torr) (90 min)	1 : 0.4
O <sub>2</sub> (260Torr)+SF <sub>6</sub> (20Torr) (90 min)	1 : 0.6

## 3. まとめ

本研究では、SF<sub>6</sub> の分解生成物がオゾンの生成率に与える影響について実験を行った。

- (1) SF<sub>6</sub>(10Torr)を2時間グロー放電したところ、SF<sub>6</sub> ガスには本来吸収がほとんど見られなかった 9.6 μm 帯 P 分枝の長波長側に新しい吸収スペクトルが現れた。これは SF<sub>6</sub> の分解生成物によると考えられる。その 9.6 μm 帯 P(30)の出力は放電後、放置時間とともに単調に減少して、80

分で約半分になっている。このことから放電管内では新たな化学反応が進んでいたと考えられる。

- (2) ガス分析で調べた各分解生成物の量的時間変化と、それらのガス分子の吸収波長を考慮すれば、9.6 μm P 分枝の長波長側の新しい吸収は、SF<sub>2</sub>O<sub>2</sub> と硫酸イオン(SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>+SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)が有力な候補と考えられる。
- (3) しかし、SF<sub>2</sub>O<sub>2</sub> は非常に毒性が強く輸入が困難であるので、実際に測定することは難しく、また硫酸イオンは、放電後単調には減衰していないなど、どちらも決め手に欠けている。しかし、硫酸イオンの減衰特性を考えると、9.6 μm 帯 P 分枝長波長側の新しい吸収は SF<sub>2</sub>O<sub>2</sub> と判断される。
- (4) 次に、酸素(260Torr)を放電させ、オゾンの生成を CO<sub>2</sub> レーザー 9.6 μm 帯によって、オゾン特有の吸収の谷を確認した。
- (5) 酸素とフロン 22(CHClF<sub>2</sub>)の混合ガスを放電させると、予想通り吸収の谷が浅くなった。これは、塩素原子が含まれているので、その作用によってオゾンの生成率が悪くなると考えられる。
- (6) 同様に SF<sub>6</sub> の混合ガスを 30 分、60 分放電させたが、ほとんど変化がなかった。しかし、90 分間放電させると 9.6 μm 帯長波長側に分解生成物が現れ、オゾンの吸収スペクトルの谷が浅くなった。
- (7) オゾンの吸収の谷が浅くなることは、酸素とフロン 22 を放電させたときの結果と一致している。それ故、SF<sub>6</sub> の分解生成物もフロン 22 と同じ程度にオゾンの生成を妨げていることがわかった。
- (8) 以上のことから従来 SF<sub>6</sub> はオゾン層を破壊しないと考えられてきたが、超高層でも SF<sub>6</sub> が紫外線によって分解され、その分解生成物の作用によりオゾン層を分解する可能性があると考えられる。

## 参考文献

- [1] N.B.Colthup, L.H.Daly, S.E.Wiberley; "Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy", Academic Press (1964) p308,322.
- [2] L.Niemeyer, F.Y.Chu; "SF<sub>6</sub> and the Atmosphere", IEEE Trans.EI 27 (1992) 184-187.
- [3] 宅間薫; "ガス絶縁と地球温暖化問題", 電気学会誌 119 (1999) 232-235.
- [4] D.Edelson, K.B.McAfee; "Notes on the Infrared Spectrum of SF<sub>6</sub>", J.Chem.Phys. Vol.19 (1951)

1311-1314.

- [5] 北嶋巖; “光音響分光法による状態分析法の研究”, 文部省科研費特定研究・トレースキャラクタリゼーション研究集録 (1982) p.12-24.
- [6] 北嶋巖, 坂元俊明, 村上和幸, 仁木秀明, 岡井善四郎; “レーザー光音響法による SF<sub>6</sub> 放電生成物の高感度検出”, 福井大工報 48-2 (2000) p327-341.
- [7] 横山隆壽; “現代エネルギー環境論”, 電力中央研編 電力新潮社 (1996) p34-35.
- [8] 安田延壽; “基礎大気科学”, 朝倉書店 (1994) p10.
- [9] A.M. Bass, R.J.Pauer; “The ultraviolet absorption cross-section of ozone : I The measurements”, The proceedings of the Quadrennial Ozone Symposium, Halkadiki, Greece, C.S.Zerefos, and A.Ghazi, (eds.) (1985) 606-610.
- [10] 松平直彦 山口誠二; “可変波長 TEACO<sub>2</sub> レーザ一による光音響分光分析”, 福井大学工学部電子工学科 卒業論文 (1980)

